



(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(51) Int. Cl. 6: C07C 255/23, C07C 255/30,  
C07C 255/41, C09K 15/16

(21) Anmeldenummer: 98120701.2

(22) Anmeldetag: 03.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT

(30) Priorität: 10.11.1994 DE 4440055  
31.05.1995 DE 19519895

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
95938395.1 / 0 790 980

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Holderbaum, Martin, Dr.  
67065 Ludwigshafen (DE)

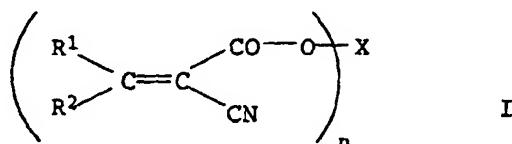
• Aumüller, Alexander, Dr.  
67435 Neustadt (DE)  
• Trauth, Hubert  
67373 Dudenhofen (DE)  
• Voit, Guido, Dr.  
69198 Schriesheim (DE)  
• Sperling, Karin, Dr.  
67433 Neustadt (DE)  
• Krause, Alfred, Dr.  
67346 Speyer (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 30 - 10 - 1998 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) 2-Cyanacrylsäureester

(57) Neue 2-Cyanacrylsäureester I



wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  
ein Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen  
Kern, wobei eine der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

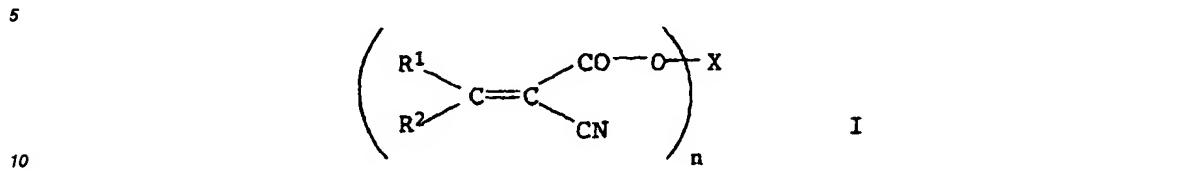
n > 2 bis 10 und

X der Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

Die Verbindungen I dienen als Lichtschutzmittel.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Cyanacrylsäureester der Formel I,



in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß.

n einen Wert von > 2 bis 10 hat und

20 X den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

25 [0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien, insbesondere für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, Kunststoffe oder Lacke sowie organische Materialien, welche die Verbindungen I enthalten.

30 [0003] Aus der US-A 3 215 725 (1) und der DE-A 41 22 475 sind 2-Cyanacrylsäureester von einwertigen und zweiwertigen Alkoholen als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und Lacke bekannt.

35 [0004] Diese Verbindungen haben jedoch den anwendungstechnischen Nachteil einer relativ hohen Flüchtigkeit. Da sie außerdem mit vielen organischen Materialien, insbesondere mit Polyolefinen nur bedingt verträglich sind, neigen sie vor allem bei Wärmelagerung zur Migration und darauf beruhenden Ausschwitzeffekten.

40 [0005] Es war daher Aufgabe der Erfindung, diesen Nachteilen durch neue Stabilisatoren vom Typ der 2-Cyanacrylsäureester abzuhelpfen.

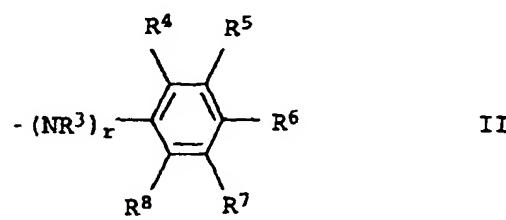
[0006] Demgemäß wurden die eingangs definierten 2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I gefunden.

45 [0007] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, ihre Verwendung als Lichtschutzfaktoren oder Stabilisatoren von organischen Materialien sowie organische Zubereitungen, die diese Verbindungen als Stabilisatoren enthalten, gefunden.

[0008] Wenn die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ungleich sind, können die 2-Cyanacrylsäureestergruppen von I sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vorliegen. Bei der Herstellung der Verbindungen entstehen meist Gemische dieser Isomeren. Eine Trennung dieser Isomeren ist möglich, jedoch für die meisten anwendungstechnischen Zwecke nicht erforderlich.

50 [0009] Als organische Reste für R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> kommen allgemein Ringstrukturen in Betracht, die mindestens einen iso- oder heteroaromatischen Kern enthalten, der vorzugsweise direkt an das 3-C-Atom der Acrylsäuregruppierung gebunden ist, aber auch über aliphatische oder cycloaliphatische Gruppierungen sowie über ein Brückenglied -NR<sup>3</sup>- mit diesem C-Atom verknüpft sein kann.

55 [0010] Bevorzugt steht R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> für einen Rest der Formel II



worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

[0011] Als Reste R<sup>3</sup> kommen neben Wasserstoff C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste in Betracht wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl- sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl und iso-Decyl.

[0012] Sind eine oder mehrere der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl, so können die darin enthaltenen Alkylreste beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl sein.

[0013] Als längerkettige Alkylreste in C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen kommen z.B. Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl, Isododecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl in Betracht. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxsynthese erhaltenen Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu Ullmann's Encyklopädie of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1. Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285).

[0014] Als C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylreste eignen sich beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese Cycloalkylgruppen sind auch geeignete Reste in C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylcarbonylgruppen.

[0015] Bevorzugte 2-Cyanacrylsäureester I sind solche, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

[0016] Weiterhin sind solche 2-Cyanacrylsäureester I bevorzugt, in denen bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Cyclohexoxygen-carbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

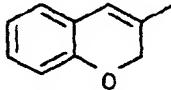
[0017] Besonders bevorzugt sind solche 2-Cyanacrylsäureester I, in denen R<sup>6</sup> eine Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, Propano-, Isopropano-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppe bedeutet, da derartige 4-substituierte Phenylgruppen zum stabilisierenden Effekt der Verbindungen beitragen. Aus dem gleichen Grund sind auch solche 2-Cyanacrylsäureester besonders bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> und/oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, eine Methyl- oder tert.-Butylgruppe bedeuten, insbesondere, wenn R<sup>6</sup> eine Hydroxylgruppe bedeutet.

[0018] Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen I sind diejenigen bevorzugt, in denen r = O ist.

[0019] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, diejenigen, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche Reste sind, sowie diejenigen, in denen einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Phenylamino, p-Tolylamino, p-Methoxy- oder p-Ethoxycarbonylphenylamino und der andere für Wasserstoff steht.

[0020] Ein weiterer bevorzugter Rest für R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> ist der Chromanrest Ib

35



Ib

40

bzw. seine substituierten Derivate, da auch diese die stabilisierende Wirkung der Verbindungen I verstärken.

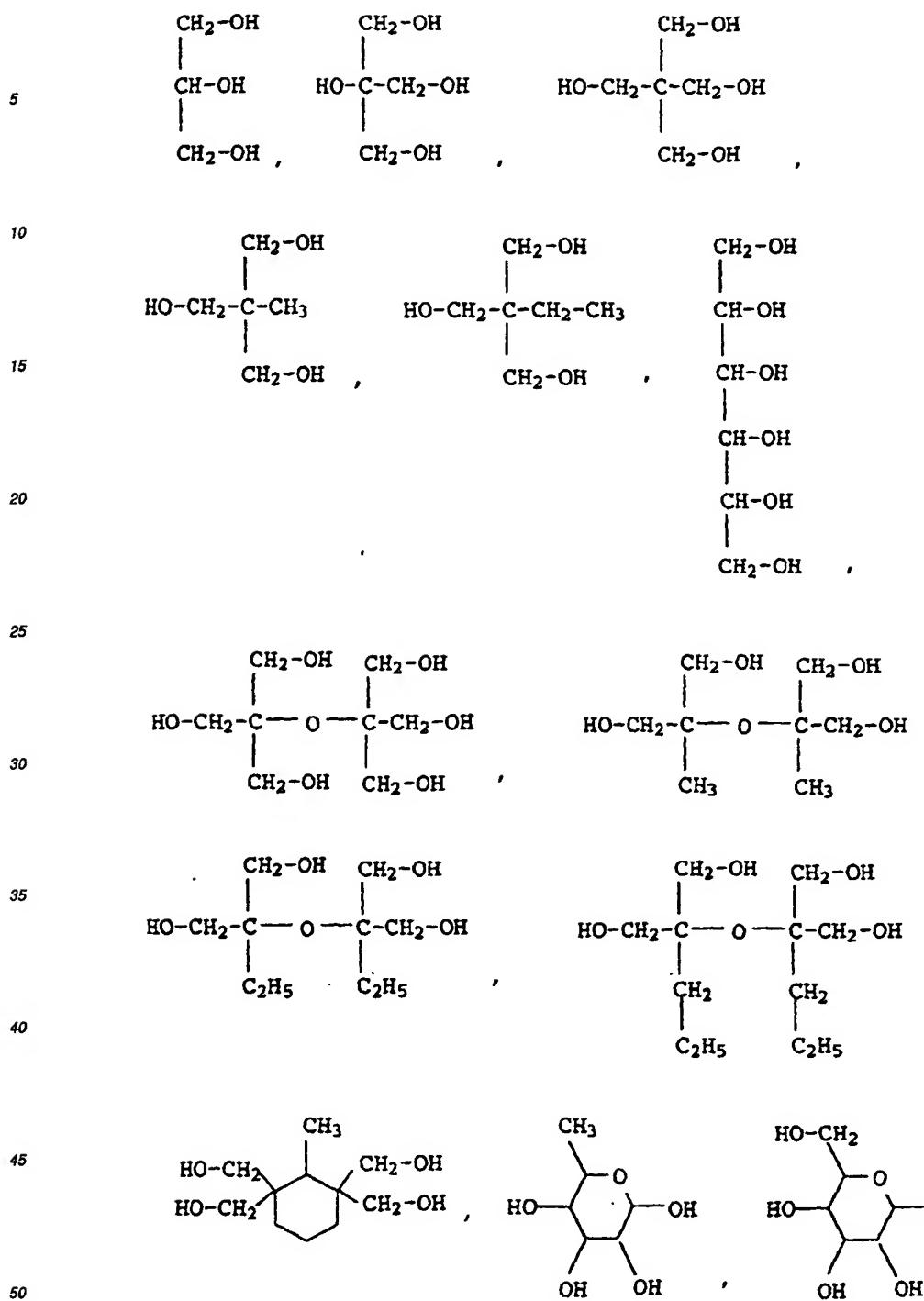
[0021] Als weitere Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> kommen heterocyclische Gruppen wie substituierte oder unsubstituierte Thiophenyl-, Furfuryl- und Pyridylreste in Betracht.

[0022] X steht für den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols. Diese Alkohole können linear oder verzweigt sein, und ihre C-Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen (-NH-) oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

[0023] Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:

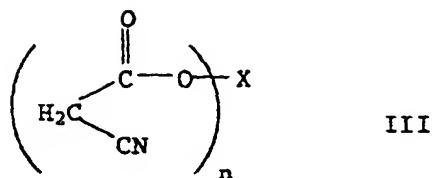
50

55



[0024] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht über ein Stickstoffatom an das β-C-Atom gebunden sind, sind vorzugsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel III

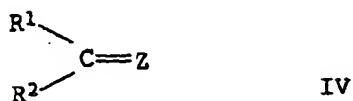
5



10

mit n mol einer Verbindung (IV)

15



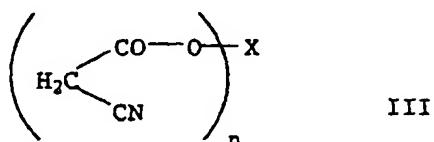
20 unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylool durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, Ausgabe 1976, S. 572). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung IV ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und β-Alanin und deren Acetate.

25 [0025] Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder vor allem  $\text{ZnCl}_2$  in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

30 [0026] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen  $r = 1$  ist, d.h., in denen ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  über ein Stickstoffatom an das β-C-Atom gebunden ist, lassen sich vorteilhaft herstellen, indem man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III

35

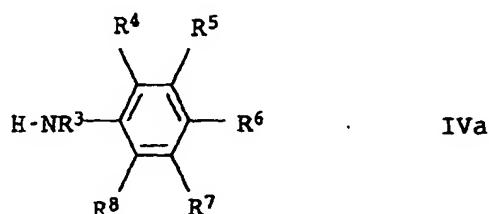
40



mit einem aromatischen Amin der Formel IVa

45

50



55

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umgesetzt. Als Trialkylorthoformate haben sich z.B. Trimethylorthoformiat und Triethylorthoformiat bewährt.

[0027] Die Cyanessigester III können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit

den entsprechenden Polyolen  $X(OH)_n$  in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure,  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$  oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xyol hergestellt werden.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

5 [0029] Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

[0030] Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polysisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

10 [0031] Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere;

[0032] Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

15 [0033] Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere; Polymere, die sich von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

20 [0034] Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

[0035] Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxyethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

25 [0036] Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

[0037] Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

[0038] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

30 [0039] Für diese Anwendungsbereiche werden die Verbindungen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs, eingesetzt, bevorzugt in einer Konzentration von 0,02 bis 2 Gew.-%. Die Kombination mit anderen Stabilisatoren, beispielsweise Antioxidantien, Metalldesaktivatoren oder anderen Lichtschutzmitteln sowie mit antistatischen oder flammhemmenden Mitteln, ist oft vorteilhaft. Besonders wichtige Costabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole sowie Phosphite, Phosphonite, Amine und Schwefelverbindungen.

[0040] Als geeignete Costabilisatoren kommen z.B. in Betracht:

Phenolische Antioxidationsmittel wie

40 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,  
n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat,  
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan,  
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,  
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,  
45 1,3,5-Tris-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]-isocyanurat,  
1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und  
Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat].

phosphorhaltige Antioxidantien wie

50 Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpenaerythritphosphit,  
Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit,  
Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit,  
Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und  
55 Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphit,

schwefelhaltige Antioxidantien wie

5 Dilaurylthiodipropionat,  
 Dimyristylthiodipropionat,  
 Distearylthiodipropionat,  
 Pentaerythrittetraakis-( $\beta$ -laurylthiopropionat) und  
 Pentaerythrittetraakis-( $\beta$ -hexylthiopropionat),

sterisch gehinderte Amine wie

10 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,  
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat,  
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,  
 N,N'-Bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin,  
 das Kondensationsprodukt von  
 15 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure,  
 das Kondensationsprodukt von  
 N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamin und  
 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor,1,3,5-s-triazin,  
 Poly-[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pyrrolidin-2,5-dion],  
 20 Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat,  
 Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacarbonsäure,  
 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),  
 die Kondensationsprodukte von  
 25 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiharnstoffen sowie  
 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,  
 2-Hydroxybenzophenone,  
 Arylester von Hydroxybenzoësäuren,  
 $\alpha$ -Cyanozimtsäurederivate,  
 Nickelverbindungen oder  
 30 Oxalsäuredianilide.

[0041] Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, vor allem mit Kunststoffen, können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lacksystemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange Schutzhauer der mit ihnen behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.

[0043] Die UV-Strahlung wird in drei Bereiche eingeteilt: den UV-A-Bereich (320-400 nm), den UV-B-Bereich (290-320 nm) und den UV-C-Bereich (200-290 nm). Der hochenergetische UV-C-Bereich wird überwiegend von der Ozonschicht absorbiert. Strahlung im UV-B-Bereich ist vor allem für die Entstehung von Sonnenbrand und Hautkrebs verantwortlich. Die UV-A-Strahlung bewirkt bei längerer Einwirkung sowohl die Hautbräunung, ist aber auch für die Alterung der Haut mitverantwortlich.

[0044] Wegen der günstigen Löslichkeitseigenschaften sowie der guten Absorptionseigenschaften, besonders im UV-A-Bereich, eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Anwendungen im kosmetischen und dermatologischen Bereich. Auch zum Schutz kosmetischer Präparate wie Parfums, Cremes und Lotionen können die Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Kombinationen mit Lichtschutzmitteln, die im UV-B-Bereich absorbieren. Für kosmetische Formulierungen werden die 2-Cyanacrylsäureester I in Konzentrationen von 0,05 bis 15-Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der kosmetischen Formulierung, eingesetzt.

[0045] Weitere organische Materialien, denen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft zugemischt werden, sind Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, sowie Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke.

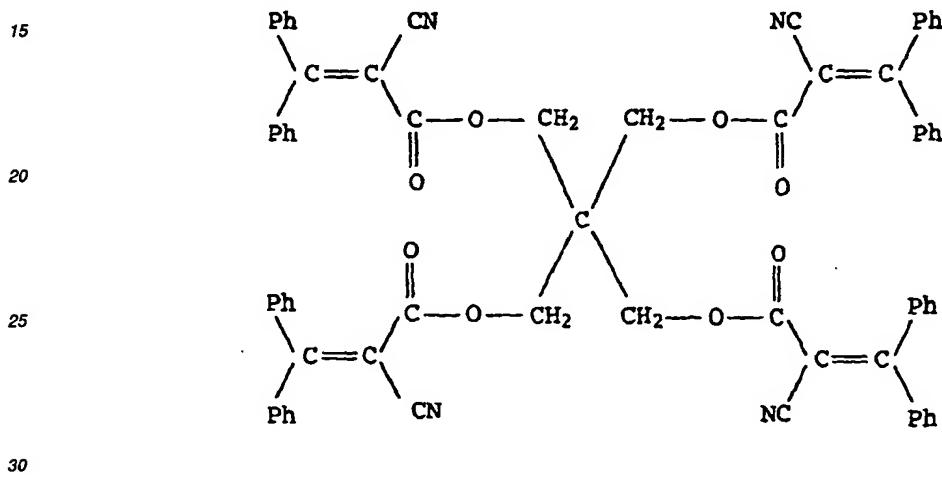
## Beispiele

## Herstellungsbeispiele

## 5 Beispiel 1

[0046] 16,2 g (0,04 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltracyanoacetat wurden in 100 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und auf 80°C erhitzt. Dazu tropfte man unter leichtem Stickstoffstrom 29,6 g (0,16 mol) Benzophenonimin (97 gew.-%ig), gelöst in 25 ml DMF, über 2 h zu. Bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erwärme man auf ca. 110°C. Danach kühlte man ab und setzte 300 ml Ethanol zu. Das Produkt wurde zunächst ölig und unter längrem Rühren fest. Man saugte ab und wusch mit Ethanol.

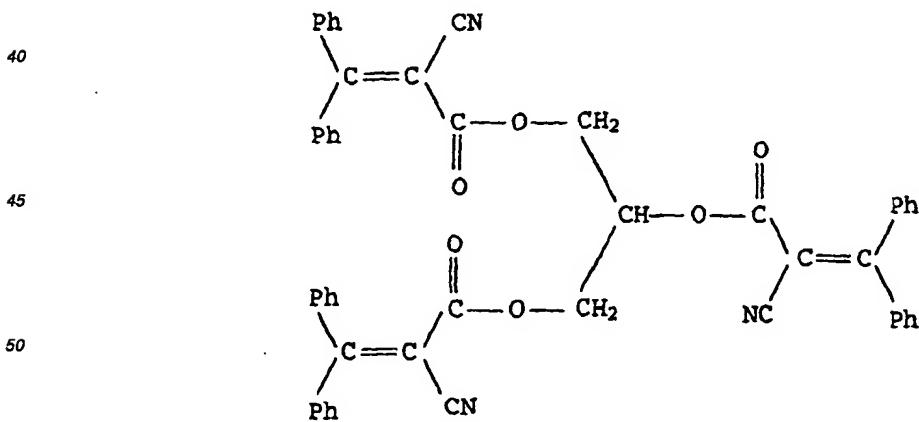
[0047] Man erhielt 37,5 g (88,4 %) der Theorie der Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 123 bis 126°C (glasartig); UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 50000$ .

## Beispiel 2

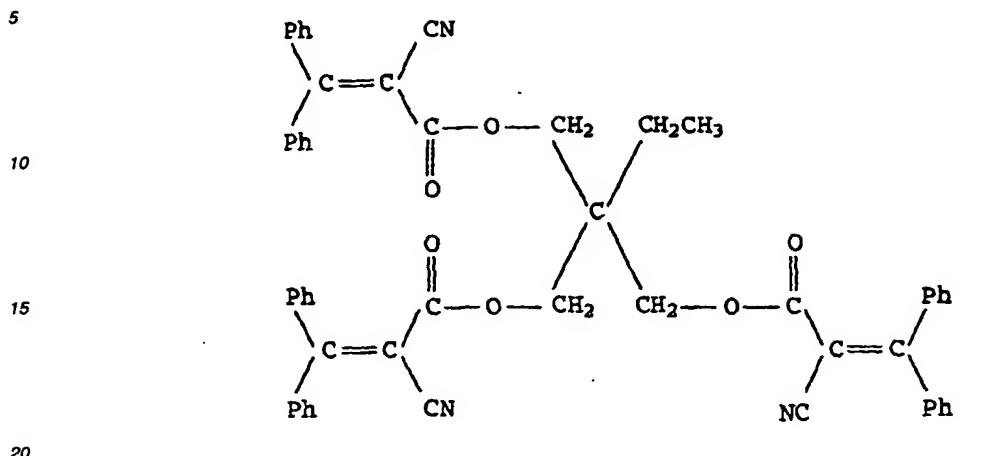
35 [0048] Die Verbindung der Formel



55 wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 100 bis 104°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36400$ .

## Beispiel 3

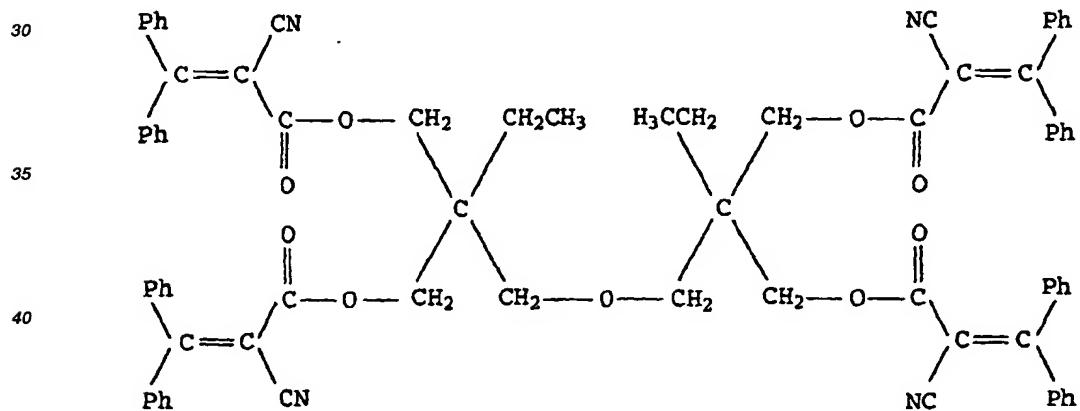
## [0049] Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyansäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 92°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36700$ .

## Beispiel 4

## [0050] Die Verbindung der Formel

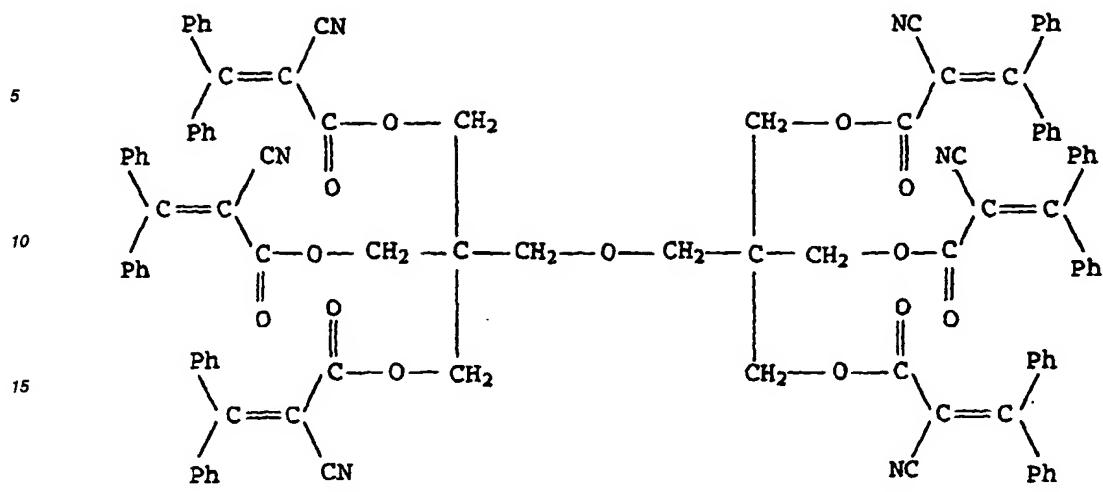


45

wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 83 bis 95°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 51700$ .

## Beispiel 5

## [0051] Die Verbindung der Formel

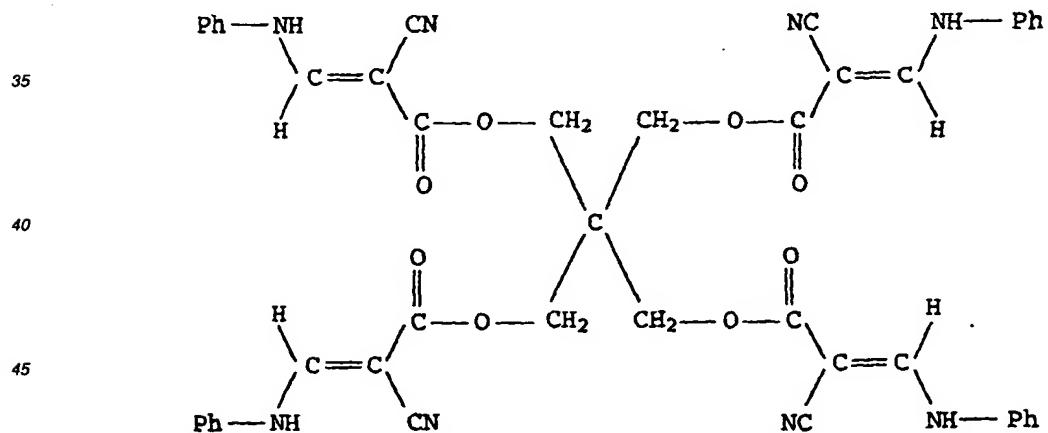


wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt;  
Schmelzpunkt: 124 bis 128°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 76000$ .

25 Beispiel 6

[0052] 30,3 g (0,075 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltricyanoacetat wurden mit 29,8 g (0,32 mol) Anilin und 52 g (0,35 mol) Trimethylorthoformiat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 80 ml Ethanol zu und kochte die Suspension noch 1 h unter Rückfluß. Danach saugte man heiß ab und wusch den Rückstand gut mit Ethanol.

30 [0053] Man erhielt 55 g (90 % der Theorie) einer gelblichen Verbindung der Formel

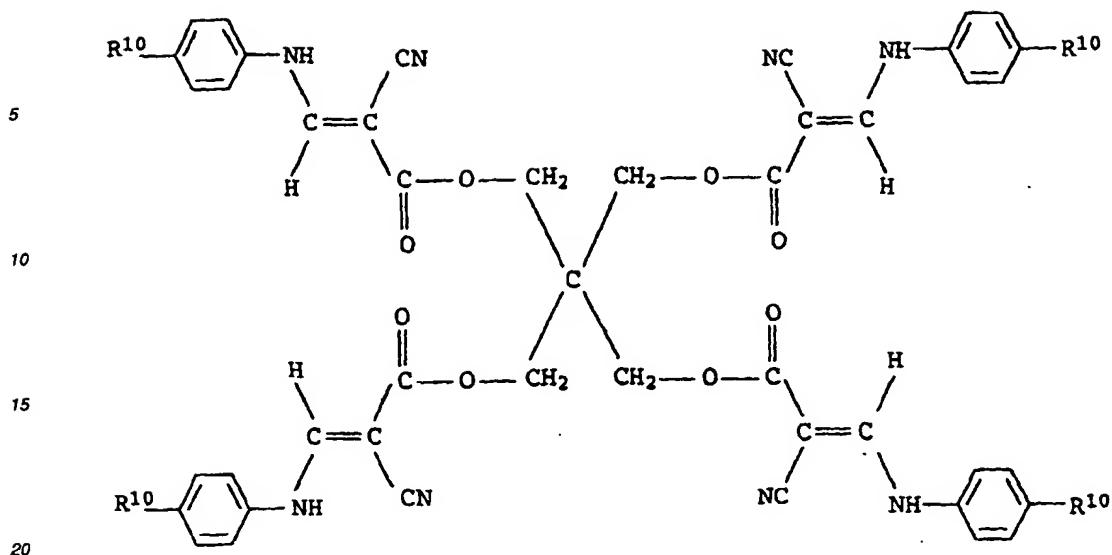


50 vom Schmelzpunkt 298 bis 300°C; UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 98000$  (DMSO = Dimethylsulfoxid).

Beispiele 7 und 8

[0054] Die Verbindung der Formel

55



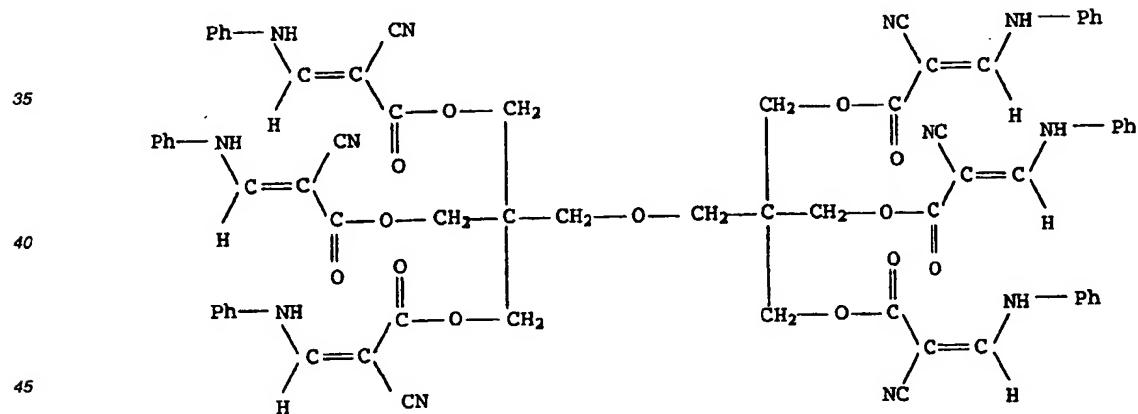
R<sup>10</sup> = CH<sub>3</sub> (Beispiel 7) oder COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (Beispiel 8)

wurden in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, dem entsprechenden aromatischen

25 Amin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkte: 321 bis 323°C (Beispiel 7) und 269 bis 273°C (Beispiel 8); UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  = 326 nm (Beispiel 7) und 334 nm (Beispiel 8),  $\epsilon$  = 99000 (Beispiel 7) und 150000 (Beispiel 8).

#### Beispiel 9

30 [0055] Die Verbindung der Formel



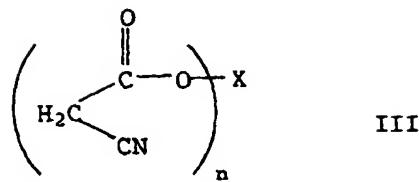
wurde in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, Anilin und Trimethylorthoformiat her-  
50 gestellt; Schmelzpunkt: 240 bis 248°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 320 nm;  $\epsilon$  = 145000.

#### Beispiele 10-33

Allgemeine Herstellvorschrift für die Umsetzung von Cyanessigsäureestern III mit Aldehyden (R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> = Wasser-  
55 stoff)

[0056] 0,1 mol eines n-wertigen Cyanessigsäureesters III,

5



10 welcher durch Umsetzung von Cyanessigsäure mit dem entsprechenden n-wertigen Alkohol in bekannter Weise erhalten wurde,  
wurden mit 0,12 n mol eines Aldehyds IVb

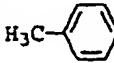
15



20

in 100 ml N,N-Dimethylacetamid in Gegenwart von 0,5 ml Piperidin und 0,3 ml Eisessig umgesetzt. Nach 3 Stunden bei 70°C wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet.

25 [0057] Die Einzelheiten dieser Versuche sowie die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen I sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Nr.	X	R <sup>1</sup> bzw. R <sup>2</sup>	* $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	molarer Extinktions- koeffizient $\epsilon$ [ $1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]	
30 35 40	10.  11.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	  	306  322	59 188  66 678	110-112  115-120	70  77

45

50

55

Nr.	X	R <sup>1</sup> bzw. R <sup>2</sup>	* $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	molarer Extinktions- koeffizient $\epsilon$ [1·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]
5						
12.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	346	76 912	75-80	90
10						
13.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$+\text{C}_6\text{H}_4-$	324	73 332	90-95	84
15						
14.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	340	72 000	179-181	70
20						
15.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	353	72 000	170-174	77
25						
16.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	354	72 100	95-100	88
30						
17.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	306	58 256	114-116	63
35						
18.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$	322	67 090	95-102	74
40						
19.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	346	75 519	30-35	73
45						
20.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$+ \text{C}_6\text{H}_4-$	322	57 601	168-170	67
50						
21.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	338	68 000	103-105	74
22.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	354	72 000	85-87	74
23.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	358	106 480	275-276	66

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Nr.	X	R <sup>1</sup> bzw. R <sup>2</sup>	* $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	molarer Extinktions- koeffizient $\epsilon$ [1·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]
24.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		346	102 298	215-216	90
25.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		308	63 909	148-155	79
26.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		324	102 273	250	79
27.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		324	101 131	130-131	67
28.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		342	51 000	98-100	60
29.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$		356	110 500	115-118	87
30.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \end{array}$		320	120 582	128-132	65
31.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \end{array}$		342	145 000	105-108	88
32.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \end{array}$		338	149 300	150-151	58
33.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{CH}_2- \quad \text{CH}_2- \end{array}$		352	145 000	135-140	51

\* UV-Messungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## Beispiel 34

Anwendungsbeispiel: Migrationstest in Polyethylen

5 [0058] 0,3 Gew.-% des nachfolgend angegebenen UV-Stabilisators wurden in Polyethylen durch zweimaliges Extrudieren bei 180°C MasseTemperatur im Polymeren gelöst, danach wurde das Polymere granuliert und zu 100 µm dicken Folien geblasen.

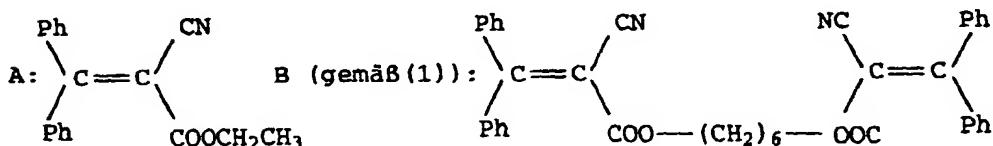
[0059] Nach zehntägiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) oder im Ofen (50°C) wurde die Oberfläche der Folie visuell nach folgenden Kriterien beurteilt:

10  
 + kein Belag  
 o geringer Belag  
 - starker Belag

15 [0060] Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten UV-Stabilisatoren und die Ergebnisse der Prüfungen:

UV-Stabilisator	Lagerung bei 20°C	Lagerung bei 50°C
Verbindung aus Beispiel Nr. 1	+	+
Verbindung A (zum Vergleich)	o	-
Verbindung B (zum Vergleich)	-	-

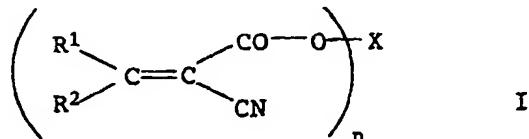
25



35

## Patentansprüche

40 1. 2-Cyanacrylsäureester der Formel I



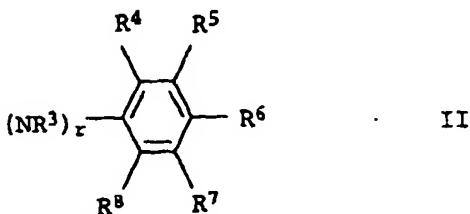
50 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

55 n einen Wert von > 2 bis 10 hat und

X den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbro-

chen sein kann.

2. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 1, in denen einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Rest der Formel II



15 bedeutet, worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

20 3. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen bis zu drei der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

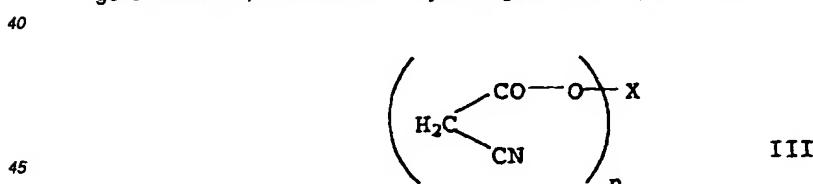
25 5. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 4, in denen R<sup>6</sup> eine Hydroxygruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe bedeutet.

6. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 5, in denen R<sup>5</sup> und/oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl bedeuten.

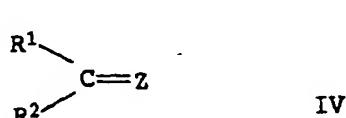
30 7. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 6, in denen r=O ist.

8. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen X den Rest eines n-wertigen Polyols mit 3 bis 12 C-Atomen bedeutet, welcher in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und n für eine Zahl von 3 bis 6 steht.

35 9. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, in denen r = O ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III



50 mit n mol einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

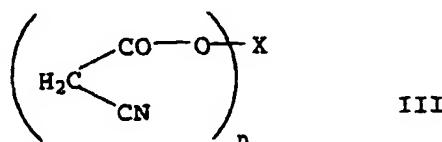


in der Z Sauerstoff oder NH bedeutet, unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation in einem polaren

Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

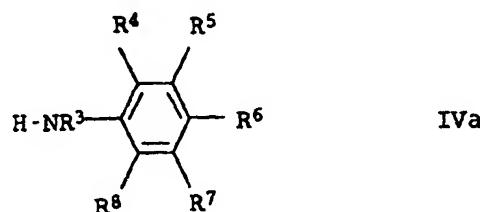
10. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 und 8, in denen  $r = 1$  ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III

5



15 mit einem aromatischen Amin der Formel IVa

15



25

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umsetzt.

11. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien.

30

12. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

35

13. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in Kunststoffen oder Lacken.

40

14. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

45

15. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, welche 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieser Zubereitungen, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

50

16. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs oder Lacks, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494 (C-651), 8. November 1989 & JP 01 197464 A (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9. August 1989 * Zusammenfassung * ---	1-16	C07C255/23 C07C255/30 C07C255/41 C09K15/16		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314), 14. November 1985 & JP 60 133082 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16. Juli 1985 * Zusammenfassung * ---	1-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267 (C-310), 24. Oktober 1985 & JP 60 115676 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22. Juni 1985 * Zusammenfassung * ---	1-16			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122 (C-227), 8. Juni 1984 & JP 59 036177 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28. Februar 1984 * Zusammenfassung * -----	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C07C C09K		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
MÜNCHEN	7. Januar 1999	Janus, S			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 782 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
30.01.2002 Patentblatt 2002/05

(51) Int Cl. 7: C07C 255/23, C07C 255/30,  
C07C 255/41, C09K 15/16

(21) Anmeldenummer: 98120701.2

(22) Anmeldetag: 03.11.1995

### (54) 2-Cyanacrylsäureester

2-Cyanoacrylic acid esters

Esters de l'acide cyanoacrylique

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT

(30) Priorität: 10.11.1994 DE 4440055  
31.05.1995 DE 19519895

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
95938395.1 / 0 790 980

(73) Patentinhaber: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Holderbaum, Martin, Dr.  
67065 Ludwigshafen (DE)  
• Aumüller, Alexander, Dr.  
67435 Neustadt (DE)  
• Trauth, Hubert  
67373 Dudenhofen (DE)

• Voit, Guido, Dr.  
69198 Schriesheim (DE)  
• Sperling, Karin, Dr.  
67433 Neustadt (DE)  
• Krause, Alfred, Dr.  
67346 Speyer (DE)

### (56) Entgegenhaltungen:

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 494  
(C-651), 8. November 1989 & JP 01 197464 A  
(MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9. August 1989
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287  
(C-314), 14. November 1985 & JP 60 133082 A  
(TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16. Juli 1985
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 267  
(C-310), 24. Oktober 1985 & JP 60 115676 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22. Juni 1985
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 122  
(C-227), 8. Juni 1984 & JP 59 036177 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28. Februar 1984

EP 0 900 782 B1

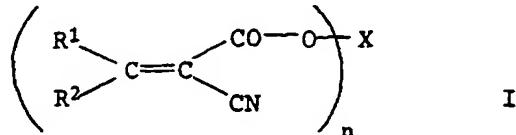
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Cyanacrylsäureester der Formel I,

5

10



in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

15

n einen Wert von > 2 bis 10 hat und

20 X den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

25 [0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien, insbesondere für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, Kunststoffe oder Lacke sowie organische Materialien, welche die Verbindungen I enthalten.

[0003] Aus der US-A 3 215 725 (1) und der DE-A 41 22 475 sind 2-Cyanacrylsäureester von einwertigen und zweiwertigen Alkoholen als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und Lacke bekannt.

30 [0004] Diese Verbindungen haben jedoch den anwendungstechnischen Nachteil einer relativ hohen Flüchtigkeit. Da sie außerdem mit vielen organischen Materialien, insbesondere mit Polyolefinen nur bedingt verträglich sind, neigen sie vor allem bei Wärmelagerung zur Migration und darauf beruhenden Ausschwitzeffekten.

[0005] Es war daher Aufgabe der Erfindung, diesen Nachteilen durch neue Stabilisatoren vom Typ der 2-Cyanacrylsäureester abzuhelpfen.

[0006] Demgemäß wurden die eingangs definierten 2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I gefunden.

[0007] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, ihre Verwendung als Lichtschutzfaktoren oder Stabilisatoren von organischen Materialien sowie organische Zubereitungen, die diese Verbindungen als Stabilisatoren enthalten, gefunden.

[0008] Wenn die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ungleich sind, können die 2-Cyanacrylsäureestergruppen von I sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vorliegen. Bei der Herstellung der Verbindungen entstehen meist Gemische dieser Isomeren.

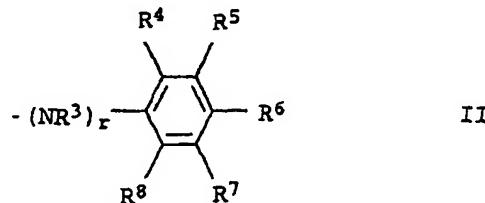
40 [0009] Eine Trennung dieser Isomeren ist möglich, jedoch für die meisten anwendungstechnischen Zwecke nicht erforderlich.

[0009] Als organische Reste für R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> kommen allgemein Ringstrukturen in Betracht, die mindestens einen iso- oder heteroaromatischen Kern enthalten, der vorzugsweise direkt an das 3-C-Atom der Acrylsäuregruppierung gebunden ist, aber auch über aliphatische oder cycloaliphatische Gruppierungen sowie über ein 5 Brückenglied -NR<sup>3</sup>- mit diesem C-Atom verknüpft sein kann.

45 [0010] Bevorzugt steht R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> für einen Rest der Formel II

50

55



worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy,

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

[0011] Als Reste R<sup>3</sup> kommen neben Wasserstoff C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste in Betracht wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl- sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl und iso-Decyl.

[0012] Sind eine oder mehrere der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxycarbonyl, so können die darin enthaltenen Alkylreste beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl sein.

[0013] Als längerkettige Alkylreste in C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxycarbonylgruppen kommen z.B. Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl, Isododecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradeçyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl in Betracht. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu Ullmann's Encyklopædia of Industrial Chemistry, 5 th Edition, Vol. A1. Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285).

[0014] Als C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylreste eignen sich beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese Cycloalkylgruppen sind auch geeignete Reste in C<sub>3</sub>-bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylcarbonylgruppen.

[0015] Bevorzugt 2-Cyanacrylsäureester I sind solche, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

[0016] Weiterhin sind solche 2-Cyanacrylsäureester I bevorzugt, in denen bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

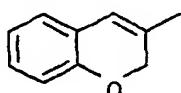
[0017] Besonders bevorzugt sind solche 2-Cyanacrylsäureester I, in denen R<sup>6</sup> eine Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppe bedeutet, da derartige 4-substituierte Phenylgruppen zum stabilisierenden Effekt der Verbindungen beitragen. Aus dem gleichen Grund sind auch solche 2-Cyanacrylsäureester besonders bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> und/oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, eine Methyl- oder tert.-Butylgruppe bedeuten, insbesondere, wenn R<sup>6</sup> eine Hydroxylgruppe bedeutet.

[0018] Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen I sind diejenigen bevorzugt, in denen r = O ist.

[0019] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, diejenigen, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche Reste sind, sowie diejenigen, in denen einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Phenylamino, p-Tolylamino, p-Methoxy- oder p-Ethoxycarbonylphenylamino und der andere für Wasserstoff steht.

[0020] Ein weiterer bevorzugter Rest für R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> ist der Chromanrest Ib

35



Ib

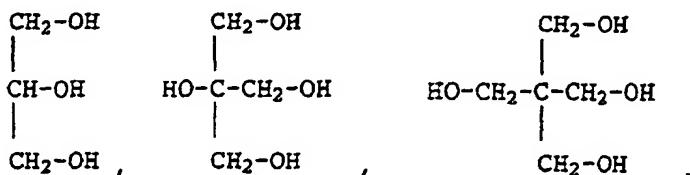
bzw. seine substituierten Derivate, da auch diese die stabilisierende Wirkung der Verbindungen I verstärken.

[0021] Als weitere Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> kommen heterocyclische Gruppen wie substituierte oder unsubstituierte Thiophenyl-, Furfuryl- und Pyridylreste in Betracht.

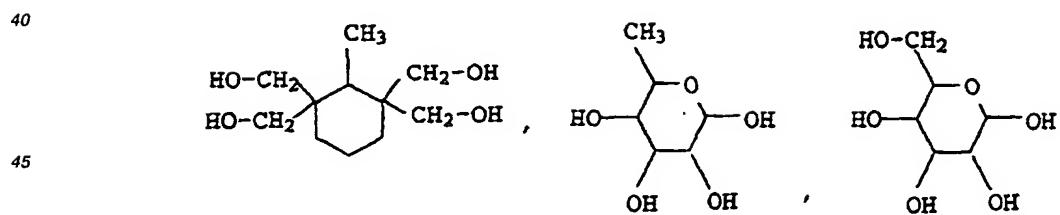
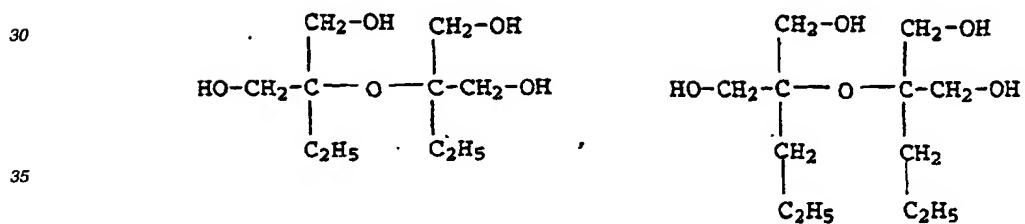
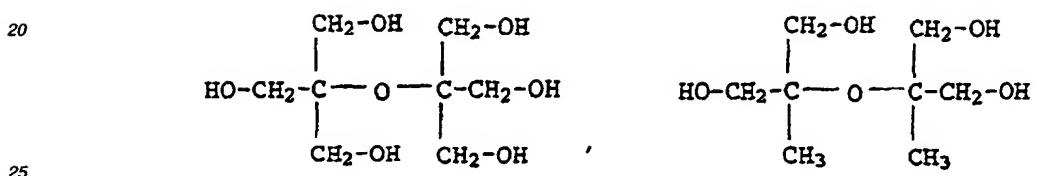
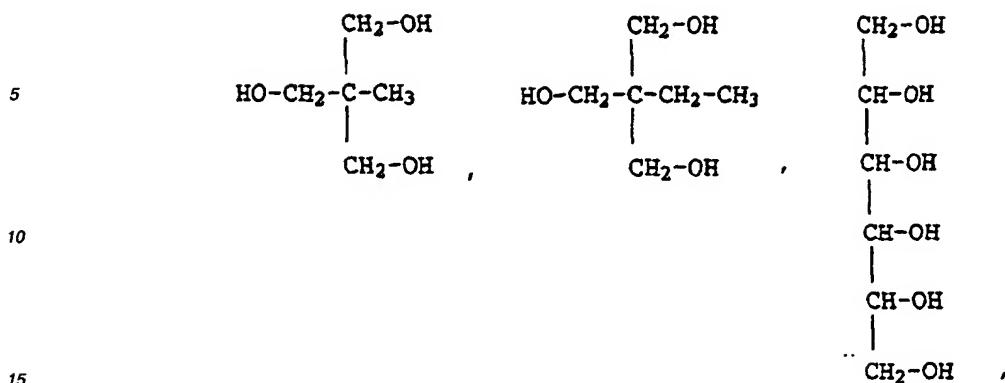
[0022] X steht für den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols. Diese Alkohole können linear oder verzweigt sein, und ihre C-Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen (-NH-) oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

[0023] Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:

50

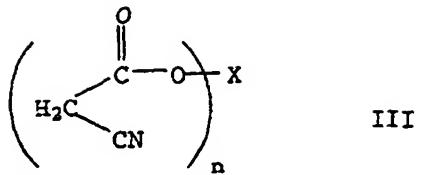


55



50 [0024] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht über ein Stickstoffatom an das  $\beta$ -C-Atom gebunden sind, sind vorzugsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel III

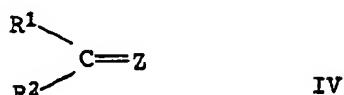
5



10

mit n mol einer Verbindung (IV)

15

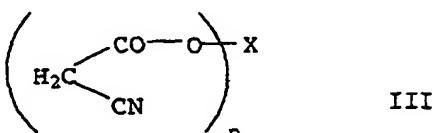


unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, Ausgabe 1976, S. 572). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethyleneglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung IV ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und β-Alanin und deren Acetate.

[0025] Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder vor allem  $\text{ZnCl}_2$  in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

[0026] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen  $r = 1$  ist, d.h., in denen ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  über ein Stickstoffatom an das β-C-Atom gebunden ist, lassen sich vorteilhaft herstellen, indem man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III

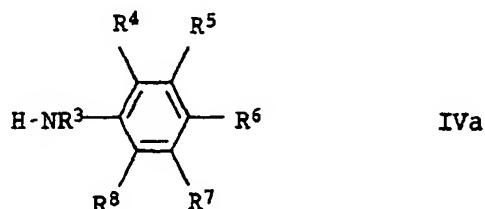
35



40

mit einem aromatischen Amin der Formel IVa

45



50

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umsetzt. Als Trialkylorthoformiate haben sich z.B. Trimethylorthoformiat und Triethylorthoformiat bewährt.

[0027] Die Cyanessigester III können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit den entsprechenden Polyolen  $X(\text{OH})_n$  in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylol hergestellt werden.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

[0029] Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

5 [0030] Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

10 [0031] Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrysäure-Copolymere;

[0032] Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

15 [0033] Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere; Polymere, die sich von  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

[0034] Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

20 [0035] Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxyethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

[0036] Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

25 [0037] Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

[0038] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanes verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

30 [0039] Für diese Anwendungsbereiche werden die Verbindungen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs, eingesetzt, bevorzugt in einer Konzentration von 0,02 bis 2 Gew.-%. Die Kombination mit anderen Stabilisatoren, beispielsweise Antioxidantien, Metalldesaktivatoren oder anderen Lichtschutzmitteln sowie mit antistatischen oder flammhemmenden Mitteln, ist oft vorteilhaft. Besonders wichtige Costabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole sowie Phosphite, Phosphonite, Amine und Schwefelverbindungen.

35 [0040] Als geeignete Costabilisatoren kommen z.B. in Betracht:

Phenolische Antioxidationsmittel wie

2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,

n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat,

1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan,

40 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,

1,3,5-Tris-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]-isocyanurat,

1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und

45 Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat],

phosphorhaltige Antioxidantien wie

Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpenaerythritphosphit,

Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit,

Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit,

50 Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und

Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphit,

schwefelhaltige Antioxidantien wie

Dilaurylthiodipropionat,

Dimyristylthiodipropionat,

Distearylthiodipropionat,

55 Pentaerythrit-tetrakis-( $\beta$ -laurylthiopropionat) und

Pentaerythrit-tetrakis-( $\beta$ -hexylthiopropionat),

sterisch gehinderte Amine wie

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,

Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat,  
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,  
 N,N'-Bis(formyl)-bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin,  
 das Kondensationsprodukt von  
 5 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure,  
 das Kondensationsprodukt von  
 N,N'- (2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamin und  
 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor,1,3,5-s-triazin,  
 Poly-[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pyrrolidin-2,5-dion],  
 10 Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacar-  
 bonsäure,  
 15 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),  
 die Kondensationsprodukte von  
 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiharnstoffen sowie  
 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,  
 2-Hydroxybenzophenone,  
 Arylester von Hydroxybenzoësäuren,  
 $\alpha$ -Cyanozimtsäurederivate,  
 Nickelverbindungen oder  
 20 Oxalsäuredianilide.

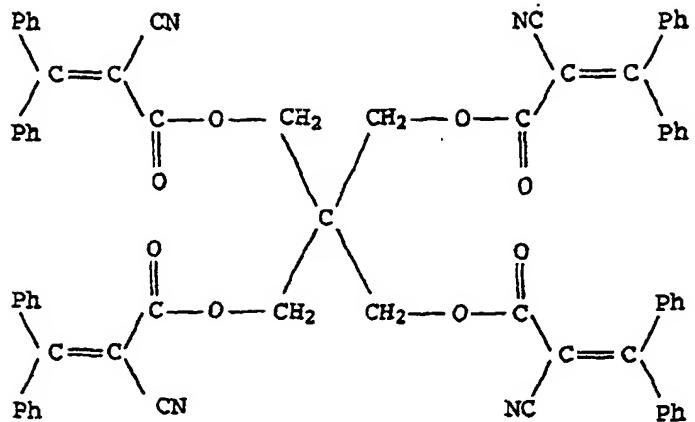
[0041] Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, vor allem mit Kunststoffen, können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere ange-  
 wendet werden.  
 25 [0042] Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den übli-  
 chen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lack-  
 systemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff-  
 und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange Schutzdauer der mit ihnen  
 behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.  
 30 [0043] Die UV-Strahlung wird in drei Bereiche eingeteilt: den UV-A-Bereich (320-400 nm), den UV-B-Bereich  
 (290-320 nm) und den UV-C-Bereich (200-290 nm). Der hochenergetische UV-C-Bereich wird überwiegend von der  
 Ozonschicht absorbiert. Strahlung im UV-B-Bereich ist vor allem für die Entstehung von Sonnenbrand und Hautkrebs  
 verantwortlich. Die UV-A-Strahlung bewirkt bei längerer Einwirkung sowohl die Hautbräunung, ist aber auch für die  
 Alterung der Haut mitverantwortlich.  
 35 [0044] wegen der günstigen Löslichkeitseigenschaften sowie der guten Absorptionseigenschaften, besonders im  
 UV-A-Bereich, eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Anwendungen im kosmetischen und  
 dermatologischen Bereich. Auch zum Schutz kosmetischer Präparate wie Parfums, Cremes und Lotionen können die  
 Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Kombinationen mit Lichtschutzmitteln, die im  
 40 UV-B-Bereich absorbieren. Für kosmetische Formulierungen werden die 2-Cyanacrylsäureester I in Konzentrationen  
 von 0,05 bis 15-Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der kosmetischen Formu-  
 lierung, eingesetzt.  
 [0045] Weitere organische Materialien, denen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft zugemischt werden,  
 sind Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere  
 photographische Emulsionen, sowie Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke.

45 Beispiele

#### Herstellungsbeispiele

50 Beispiel 1

[0046] 16,2 g (0,04 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltracyanoacetat wurden in 100 ml N,N-Dimethyl-  
 formamid (DMF) gelöst und auf 80°C erhitzt. Dazu tropfte man unter leichtem Stickstoffstrom 29,6 g (0,16 mol) Ben-  
 zophenonimin (97 gew.-%ig), gelöst in 25 ml DMF, über 2 h zu. Bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erwärme-  
 55 man auf ca. 110°C. Danach kühlte man ab und setzte 300 ml Ethanol zu. Das Produkt wurde zunächst ölig und unter  
 längerem Rühren fest. Man saugte ab und wusch mit Ethanol.  
 [0047] Man erhielt 37,5 g (88,4 %) der Theorie der Verbindung der Formel



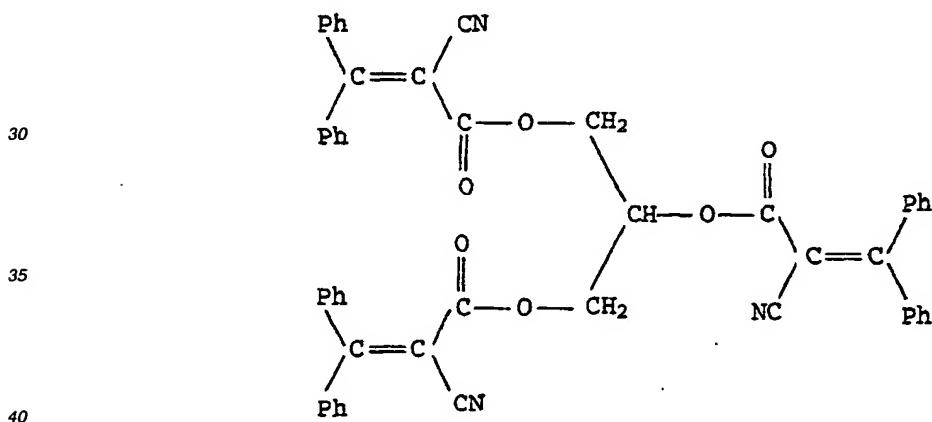
vom Schmelzpunkt 123 bis 126°C (glasartig); UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 50000$ .

20

Beispiel 2

[0048] Die Verbindung der Formel

25



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 100 bis 104°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36400$ .

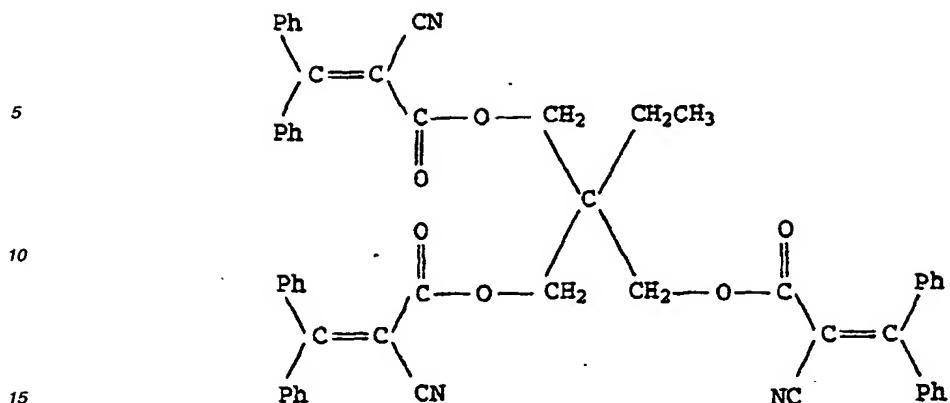
45

Beispiel 3

[0049] Die Verbindung der Formel

50

55



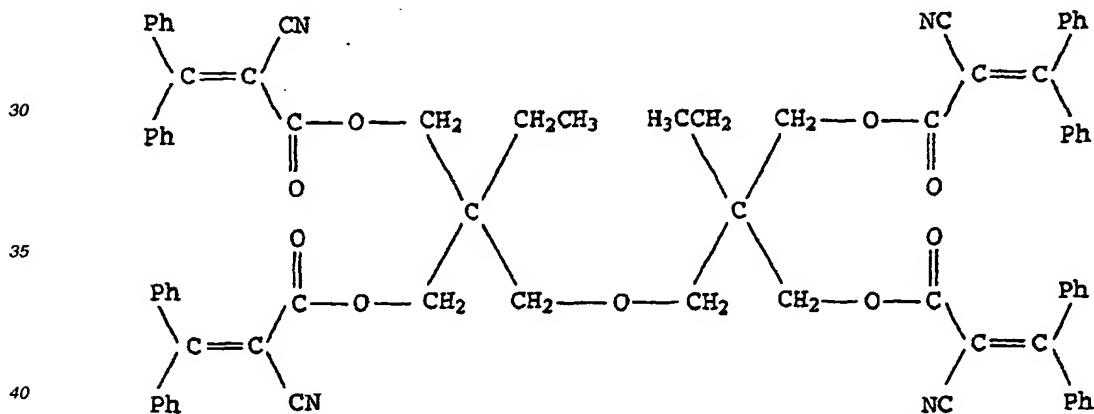
wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyansäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 92°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36700$ .

20

Beispiel 4

[0050] Die Verbindung der Formel

25



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 83 bis 95°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 51700$ .

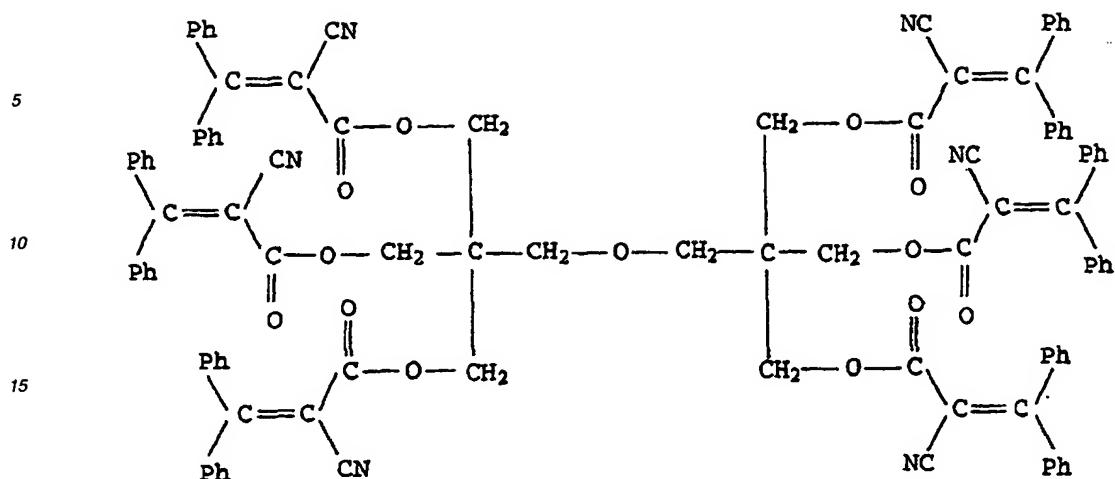
45

Beispiel 5

[0051] Die Verbindung der Formel

50

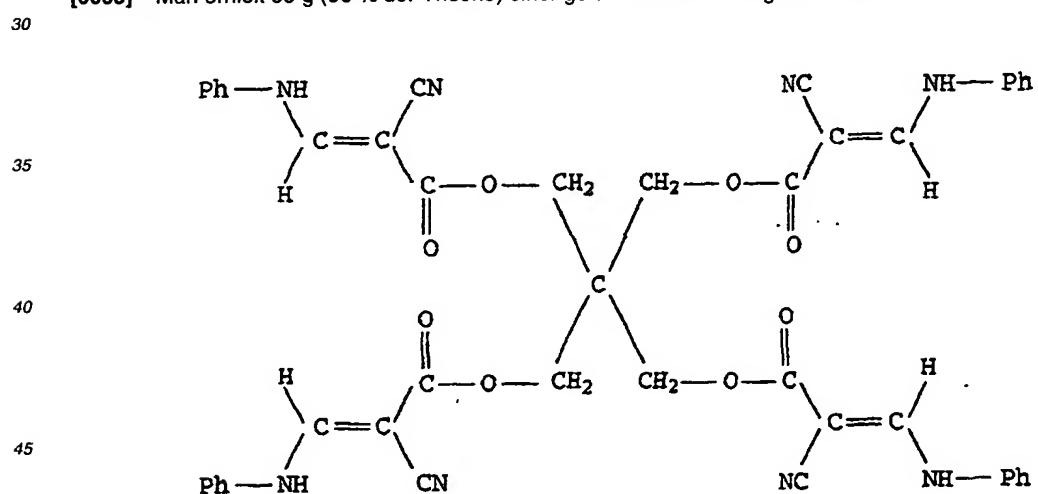
55



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt;  
Schmelzpunkt: 124 bis 128°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 76000$ .

## Beispiel 6

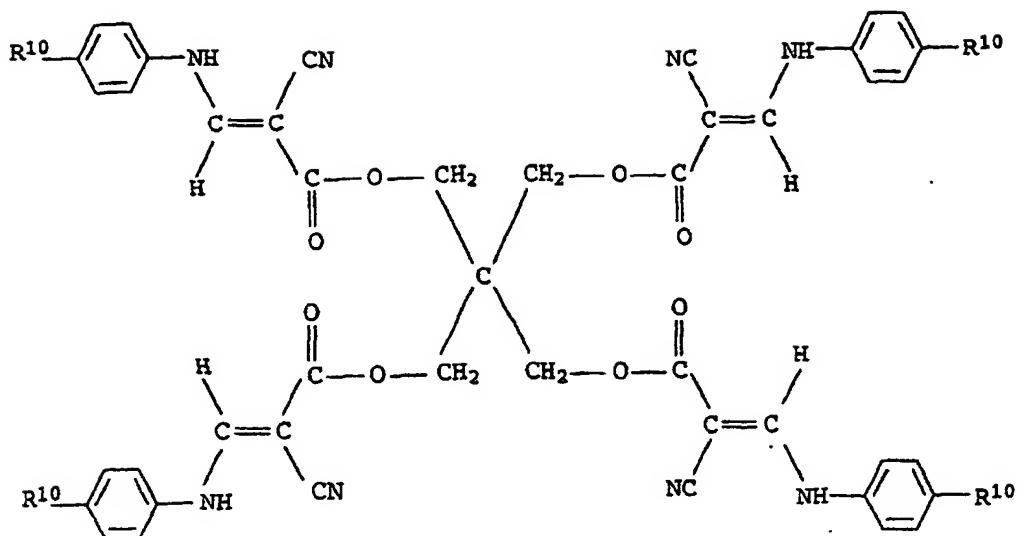
25 [0052] 30,3 g (0,075 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propadioltetracyanoacetat wurden mit 29,8 g (0,32 mol) Anilin und 52 g (0,35 mol) Trimethylorthoformiat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 80 ml Ethanol zu und kochte die Suspension noch 1 h unter Rückfluß. Danach saugte man heiß ab und wusch den Rückstand gut mit Ethanol.  
[0053] Man erhielt 55 g (90 % der Theorie) einer gelblichen Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 298 bis 300°C; UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 98000$  (DMSO = Dimethylsulfoxid).

## 50 Beispiele 7 und 8

[0054] Die Verbindung der Formel



20  $R^{10} = CH_3$  (Beispiel 7) oder  $COOCH_2CH_3$  (Beispiel 8)

wurden in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, dem entsprechenden aromatischen Amin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkte: 321 bis 323°C (Beispiel 7) und 269 bis 273°C (Beispiel 8); UV (DMSO) :  $\lambda_{max} = 326$  nm (Beispiel 7) und 334 nm (Beispiel 8),  $\epsilon = 99000$  (Beispiel 7) und 150000 (Beispiel 8).

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

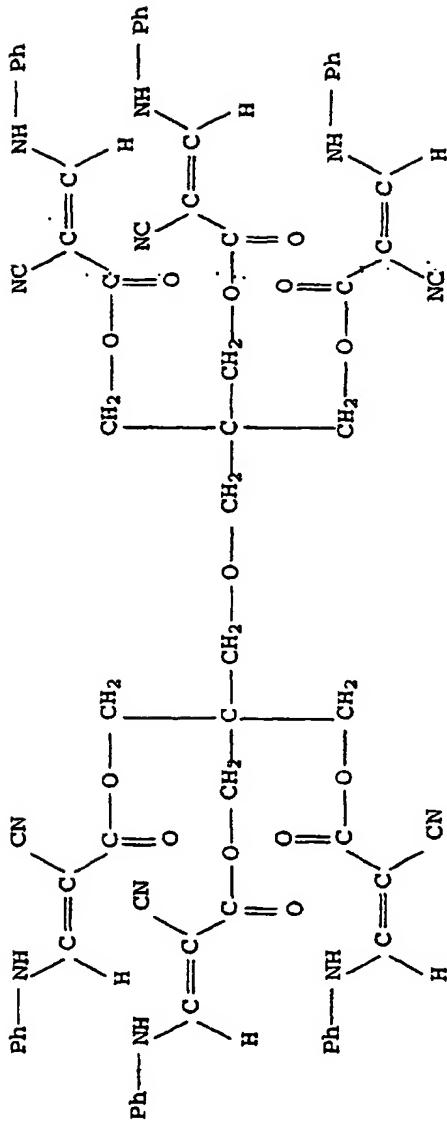
43

30

55

Beispiel 9

## Die Verbindung der Formel



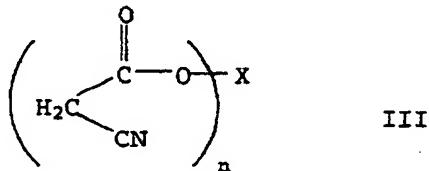
wurde in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, Anilin und Trimethylorthoformalat hergestellt; Schmelzpunkt: 240 bis 248°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 145000$ .

## Beispiele 10-33

[0055] Allgemeine Herstellvorschrift für die Umsetzung von Cyanessigsäureestern III mit Aldehyden ( $R^1$  oder  $R^2$  = Wasserstoff)

5 0,1 mol eines n-wertigen Cyanessigsäureesters III,

10



15

welcher durch Umsetzung von Cyanessigsäure mit dem entsprechenden n-wertigen Alkohol in bekannter Weise erhalten wurde,  
wurden mit 0,12 n mol eines Aldehyds IVb

20



25

in 100 ml N,N-Dimethylacetamid in Gegenwart von 0,5 ml Piperidin und 0,3 ml Eisessig umgesetzt. Nach 3 Stunden bei 70°C wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet.

[0056] Die Einzelheiten dieser Versuche sowie die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen I sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

30

35

Nr.	X	$R^1$ bzw. $R^2$	* $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	molarer Extinktions- koeffizient $\epsilon$ [ $1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]
10.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$		306	59 188	110-112	70
11.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$		322	66 678	115-120	77

40

50

55

Nr.	X	R <sup>1</sup> bzw. R <sup>2</sup>	* λ <sub>max</sub> [nm]	molarer Extinktions- koeffizient ε [1·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]
5						
12.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	346	76 912	75-80	90
10						
13.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$+\text{C}_6\text{H}_4-$	324	73 332	90-95	84
15						
14.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	340	72 000	179-181	70
20						
15.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	353	72 000	170-174	77
25						
16.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	354	72 100	95-100	88
30						
17.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	306	58 256	114-116	63
35						
18.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$	322	67 090	95-102	74
40						
19.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	346	75 519	30-35	73
45						
20.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$+ \text{C}_6\text{H}_4-$	322	57 601	168-170	67
50						
21.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	338	68 000	103-105	74
55						
22.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	354	72 000	85-87	74
23.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	358	106 480	275-276	66

Nr.	X	R <sup>1</sup> bzw. R <sup>2</sup>	* $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	molarer Extinktions- koeffizient $\epsilon$ [l·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelz- punkt [°C]	Aus- beute [%]
24.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	346	102 298	215-216	90
25.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	308	63 909	148-155	79
26.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$	324	102 273	250	79
27.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$+\text{C}_6\text{H}_4-$	324	101 131	130-131	67
28.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	342	51 000	98-100	60
29.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})-$	356	110 500	115-118	87
30.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \\   &   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- & \\   &   \\ \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$	320	120 582	128-132	65
31.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \\   &   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- & \\   &   \\ \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$	342	145 000	105-108	88
32.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \\   &   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- & \\   &   \\ \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-$	338	149 300	150-151	58
33.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \\   &   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- & \\   &   \\ \text{CH}_2- & \text{CH}_2- \end{array}$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})-$	352	145 000	135-140	51

\* UV-Messungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

## Beispiel 34

## Anwendungsbeispiel: Migrationstest in Polyethylen

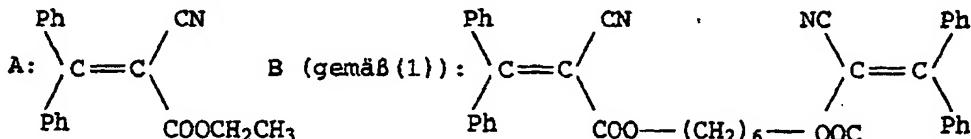
5 [0057] 0,3 Gew.-% des nachfolgend angegebenen UV-Stabilisators wurden in Polyethylen durch zweimaliges Extrudieren bei 180°C MasseTemperatur im Polymeren gelöst, danach wurde das Polymere granuliert und zu 100 µm dicken Folien geblasen.

[0058] Nach zehntägiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) oder im Ofen (50°C) wurde die Oberfläche der Folie visuell nach folgenden Kriterien beurteilt:

10 + kein Belag  
 o geringer Belag  
 - starker Belag

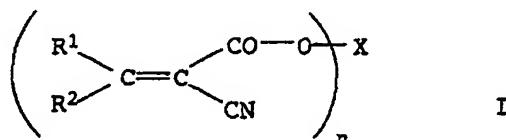
15 [0059] Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten UV-Stabilisatoren und die Ergebnisse der Prüfungen:

	UV-Stabilisator	Lagerung bei 20°C	Lagerung bei 50°C
	Verbindung aus Beispiel Nr. 1	+	+
20	Verbindung A (zum Vergleich)	o	-
	Verbindung B (zum Vergleich)	-	-



## Patentansprüche

## 35 1. 2-Cyanacrylsäureester der Formel I

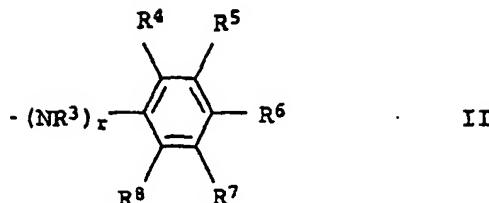


45 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

50 n einen Wert von > 2 bis 10 hat und

55 X den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

55 2. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 1, in denen einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Rest der Formel II



10 bedeutet, worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, r für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy carbonyl bezeichnen.

15 3. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen bis zu drei der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl oder Cyclohexoxy carbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

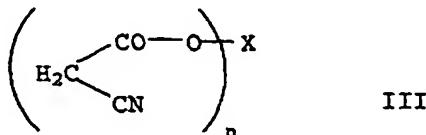
20 5. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 4, in denen R<sup>6</sup> eine Hydroxygruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe bedeutet.

25 6. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 5, in denen R<sup>5</sup> und/oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl bedeuten.

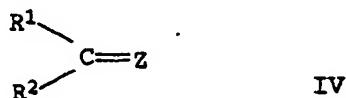
7. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 6, in denen r=O ist.

30 8. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen X den Rest eines n-wertigen Polyols mit 3 bis 12 C-Atomen bedeutet, welcher in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und n für eine Zahl von 3 bis 6 steht.

35 9. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, in denen r=O ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III



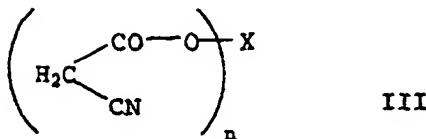
45 mit n mol einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



in der Z Sauerstoff oder NH bedeutet, unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation in einem polaren Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

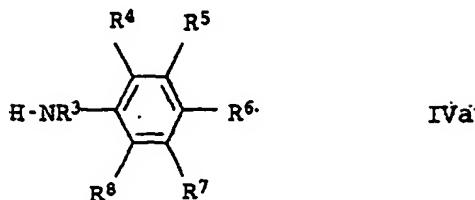
55 10. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 und 8, in denen r=1 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III

5



mit einem aromatischen Amin der Formel IVa

10



15

in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umsetzt.

20

11. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien.

25

12. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

30

13. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in Kunststoffen oder Lacken.

35

14. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

40

15. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, welche 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieser Zubereitungen, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

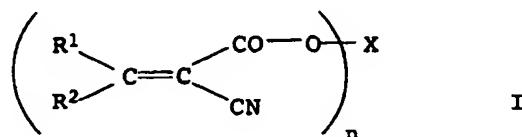
16. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs oder Lacks, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.

### Claims

45

1. A 2-cyanoacrylic ester of the formula I

50



55

where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each hydrogen or a radical having an iso- or heterocyclic ring system with at least one iso- or heteroaromatic nucleus, and at least one of the radicals R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> must be different from hydrogen,

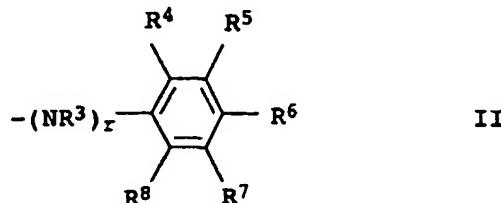
n is from > 2 to 10, and

X is the radical of an n-hydric aliphatic or cycloaliphatic polyol having 3-20 carbon atoms, it also being possible for a cycloaliphatic radical to contain 1 or 2 hetero atoms, and for an aliphatic radical to be interrupted by up to 8 non-adjacent oxygen atoms, sulfur atoms, imino or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylimino groups.

5

2. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claim 1, wherein one of the radicals R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is a radical of the formula II

10



15

where R<sup>3</sup> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, r is 0 or 1, and R<sup>4</sup> to R<sup>8</sup> are each, independently of one another, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, chlorine, bromine, cyano, nitro, amino, mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl or C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkoxycarbonyl.

20 3. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claim 2, wherein R<sup>3</sup> is hydrogen, methyl or ethyl.

25

4. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claim 2, wherein up to three of the radicals R<sup>4</sup> to R<sup>8</sup> are hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, chlorine, cyano, hydroxyl, acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxycarbonyl or cyclohexoxycarbonyl, and the remainder of these radicals are hydrogen.

30 5. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claims 2 to 4, wherein R<sup>6</sup> is a hydroxyl group or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy group.

6. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claims 2 to 5, wherein R<sup>5</sup> and/or R<sup>7</sup> are hydrogen, methyl or tert-butyl.

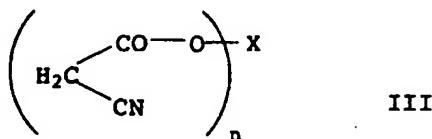
35 7. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claims 2 to 6, wherein r is 0.

35

8. A 2-cyanoacrylic ester as claimed in claims 1 to 7, wherein X is the radical of an n-hydric polyol having 3 to 12 carbon atoms, which may be interrupted in its linear or branched carbon skeleton by up to 3 non-adjacent oxygen atoms, and n is from 3 to 6.

40 9. A process for preparing 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8, where r is 0, which comprises reacting a cyanoacetic ester of the formula III

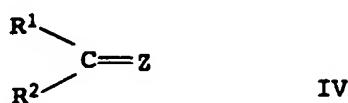
45



50

with n mol of a compound of the formula IV

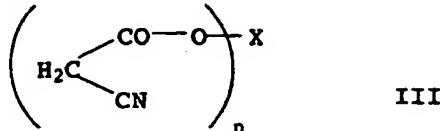
55



where Z is oxygen or NH, under the conditions of the Knoevenagel condensation in a polar solvent and in the presence of a catalyst.

10. A process for preparing 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 2 to 6 and 8, where r is 1, which comprises  
5 reacting a cyanoacetic ester of the formula III

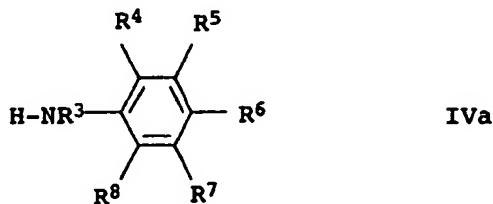
10



15

with an aromatic amine of the formula IVa

20



25

in the presence of trialkyl orthoformate.

11. The use of the 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8 as stabilizers, in particular against the action of  
30 light, for organic materials.

12. The use of the 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8 as stabilizers, in particular against the action of  
light, in cosmetic or dermatological preparations.

35 13. The use of the 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8 as stabilizers, in particular against the action of  
light, in plastics or paints.

14. Organic material stabilized against the action of light, oxygen and heat, which comprises from 0.01 to 10% by  
40 weight, based on the amount of organic material, of one or more 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8.

15. A cosmetic or dermatological preparation stabilized against the action of light, oxygen and heat, which comprises  
from 0.01 to 15% by weight, based on the amount of this preparation, of one or more 2-cyanoacrylic esters as  
claimed in claims 1 to 8.

45 16. A plastic or paint stabilized against the action of light, oxygen and heat, which comprises from 0.01 to 10% by  
weight, based on the amount of the plastic or paint, of one or more 2-cyanoacrylic esters as claimed in claims 1 to 8.

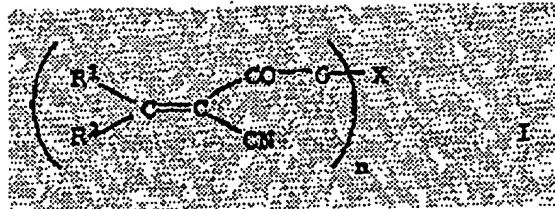
50

#### Revendications

55

1. Ester de l'acide 2-cyanoacrylique de formule I

55



10

dans laquelle les résidus R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent un atome d'hydrogène ou un résidu ayant un système cyclique isocyclique ou hétérocyclique possédant au moins un noyau isoaromatique ou hétéroaromatique, où au moins un des résidus R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> est obligatoirement différent d'un atome d'hydrogène,

15

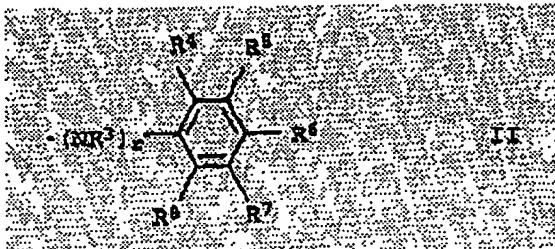
n vaut > 2 à 10, et

X représente un résidu polyol aliphatique ou cycloaliphatique de valence n et ayant 3 à 20 atomes de C, où un résidu cycloaliphatique peut contenir éventuellement 1 à 2 hétéroatomes, et un résidu aliphatique peut être interrompu par jusqu'à 8 atomes d'oxygène ou de soufre ou groupes imino ou alkylimino en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> non vicinaux.

20

2. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon la revendication 1, dans lesquels un des résidus R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un résidu de formule II

25



35

dans laquelle R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, r représente le nombre 0 ou 1, et R<sup>4</sup> à R<sup>8</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, un atome de chlore, de brome, un groupe cyano, nitro, amino, mono(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>)amino, di(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>)amino, hydroxy, acyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, acyloxy en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub>, alcoxy-carbonyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub> ou cycloalcoxy-carbonyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>.

40

3. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon la revendication 2, dans lesquels R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle.

45

4. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon la revendication 2, dans lesquels jusqu'à trois résidus parmi les résidus R<sup>4</sup> à R<sup>8</sup> représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un atome de chlore, un groupe cyano, hydroxy, acétyle, alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, alcoxy-carbonyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> ou cyclohexoxy-carbonyle, et les autres de ces résidus représentent un atome d'hydrogène.

50

5. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 2 à 4, dans lesquels R<sup>6</sup> représente un groupe hydroxy ou un groupe alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

6. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 2 à 5, dans lesquels R<sup>5</sup> et/ou R<sup>7</sup> représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou tert-butyle.

55

7. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 2 à 6, dans lesquels r = 0.

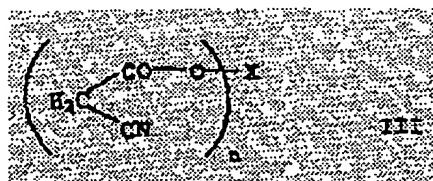
8. Esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 7, dans lesquels X représente un résidu polyol de valence n ayant 3 à 12 atomes de C qui peut être interrompu au niveau de son squelette carboné linéaire ou

ramifié par jusqu'à 3 atomes d'oxygène non vicinaux, et n représente un nombre compris dans la plage de 3 à 6.

9. Procédé de préparation d'esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8, dans lesquels r = 0, caractérisé en ce que l'on met à réagir un ester de l'acide cyanoacétique de formule générale III

5

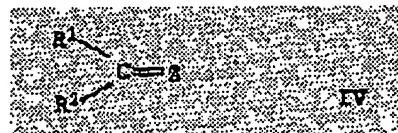
10



15

avec n moles d'un composé de formule générale IV

20

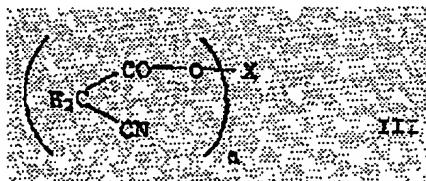


25

dans laquelle Z représente un atome d'oxygène ou NH, dans les conditions d'une condensation de Knoevenagel, dans un solvant polaire et en présence d'un catalyseur.

30

35

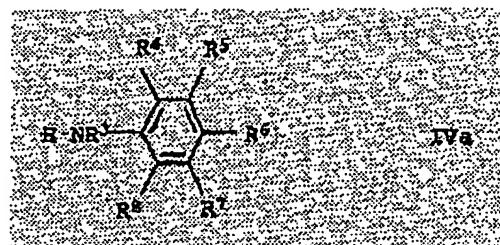


40

avec une amine aromatique de formule IVa

45

50



55

11. Mise en oeuvre des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8 en tant qu'agent stabilisant contre l'effet de la lumière ou en tant que stabilisant, pour les matières organiques.

12. Mise en oeuvre des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8 en tant qu'agent stabilisant contre l'effet de la lumière ou en tant que stabilisant, dans les préparations cosmétiques ou dermatologiques.

5 13. Mise en oeuvre des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8 en tant qu'agent stabilisant contre l'effet de la lumière ou en tant que stabilisant, dans les matières synthétiques ou les laques.

14. Les matières organiques stabilisées contre les effets de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur qui contiennent 0,01% à 10% en poids, d'un ou de plusieurs des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8, par rapport à la quantité de matière organique.

10 15. Les préparations cosmétiques ou dermatologiques stabilisées contre les effets de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur qui contiennent 0,01% à 15% en poids, d'un ou de plusieurs des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8, par rapport à la quantité de ces préparations.

16. Les matières synthétiques ou les laques stabilisées contre les effets de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur qui contiennent 0,01% à 10% en poids, d'un ou de plusieurs des esters de l'acide 2-cyanoacrylique selon les revendications 1 à 8, par rapport à la quantité de matière synthétique ou de laque.

20

25

30

35

40

45

50

55